

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

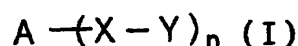
(10) 国際公開番号  
WO 2004/058684 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 235/20, C09K 11/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015826
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-360369  
2002 年 12 月 12 日 (12.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社産学連携機構九州 (KYUSHU TLO COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒812-8581 福岡県 福岡市 東区箱崎 6-1 0-1 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹内 正之 (TAKEUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒814-0012 福岡県 福岡市 早良区昭代 2-1 4-1 1-1 6 Fukuoka (JP). 池田 将 (IKEDA, Masato) [JP/JP]; 〒812-0053 福岡県 福岡市 東区箱崎 6-4-2 3 Fukuoka (JP). 新海 征治 (SHINKAI, Seiji) [JP/JP]; 〒811-0201 福岡県 福岡市 東区三苫 2-1 3-1 7 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 筒井 知 (TSUTSUI, Satoru); 〒812-0011 福岡県 福岡市 博多区博多駅前 3-3 0-1 5 ライオンズマンション博多 9 0 6 号 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) Title: AROMATIC COMPOUNDS

(54) 発明の名称: 芳香族系化合物



(57) Abstract: Aromatic compounds represented by the general formula (I):  $A-(X-Y)_n$  (I) [wherein A is a residue of a fused aromatic hydrocarbon (such as triphenylene); X is a hydrogen bonding moiety (such as an atomic group having an amide linkage); Y is a chain group having 3 to 18 (preferably 10 to 18) carbon atoms (such as alkyl); and n is an integer of 2 to 10]. The aromatic compounds can form aggregates of molecules having molecular orientation wherein the aromatic rings overlapped each another, thus exhibiting excellent charge transport characteristics.

(57) 要約:

下記の一般式 (I) で表わされる芳香族系化合物。式 (I) 中、Aは縮合型芳香族炭化水素 (例えばトリフェニレン) の残基を表わし、Xは水素結合性部位 (例えば、アミド結合を含む原子団) を表わし、Yは炭素数 3~18 (好ましくは 10~18) の鎖式官能基 (例えば、アルキル基) を表わし、nは 2~10 の整数を表わす。この芳香族系化合物は、芳香環が重なり合った分子配向の分子集合体を形成して、優れた電荷輸送特性を発揮する。





TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

芳香族系化合物技術分野

- 5 本発明は、有機分子を機能化する技術分野に属し、特に、電荷輸送材料などとして各種の用途が期待される新規な芳香族系化合物に関する。

背景技術

- $\pi$  電子過剰 ( $\pi$  電子リッチ) な有機分子は、電荷輸送材料 (あるいは光導電性材料) として、有機 EL 素子、有機発光ダイオード、光電変換素子、電子写真感光体、液晶ディスプレイなどの分野で多用されている。用いられる有機分子は、一般に、長い  $\pi$  共役系を有したり、平面状 (ディスク状) の  $\pi$  電子系分子が積み重なることによって、電荷 (正孔: ホール) の輸送が効果的に行なわれるような分子構造を有するものであり、後者の例がトリフェニレンに代表されるディスク状の縮合型芳香族炭化水素である。
- 10 このトリフェニレンは長鎖を導入することで液晶性を示し、有機分子としては高い導電性を有する材料として知られている。これは、ディスク状の分子が積み重なる、すなわち、カラム状に配向することにより、所謂ディスコティックな液晶構造を呈するためと解されている。しかし、実際にトリフェニレンは液晶状態では4個のすべての環が完全に重なり合った配向をとっていないことが計算など
- 15 から明らかにされている (例えば、文献 P. Etchegoin, Phys. Rev. E, 56, 538 (1997)参照)。

- トリフェニレンのようなディスク状芳香族化合物の分子配向を制御してその  $\pi$  電子系 (芳香環) が完全に重なり合うように分子集合させることができれば、既述のような種々の分野において電荷輸送特性や光導電特性などの向上した機能素子の開発に資するものと期待されるが、そのような技術は見当らない。
- 25

本発明の目的は、電荷輸送材料や光導電材料などとして好適な新規な芳香族系

化合物を提供することにある。

### 発明の開示

本発明者は、検討を重ねた結果、トリフェニレンのような縮合型芳香族炭化水素を基本骨格とする分子設計に基づき、芳香環が可及的に重なり合う（すべての芳香環が重なり合うこともできる）ように配向して分子集合体を形成する新しいタイプの $\pi$ 電子系有機分子を見出し本発明を導き出したものである。

かくして、本発明に従えば、下記の一般式（I）で表わされる芳香族系化合物が提供される。



式（I）中、Aは縮合型芳香族炭化水素の残基を表わし、Xは水素結合性部位を表わし、Yは炭素数3～18の鎖式官能基を表わし、nは2～10の整数を表わす。

### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の芳香族系化合物を構成する縮合型芳香族炭化水素を例示する。

第2図は、本発明の芳香族系化合物を構成する水素縮合性部位および鎖式官能基を例示する。

第3図は、本発明の芳香族系化合物を合成する反応スキームを例示する。

第4図は、本発明の芳香族系化合物の幾つかの例の化学構造式を示す。

第5図は、トリフェニレン由来の本発明の芳香族系化合物の1例を合成するための反応スキームを概示する。

第6図は、本発明の芳香族系化合物由来の有機ゲルおよび有機溶媒溶液について測定された吸収スペクトルを例示する。

第7図は、本発明の芳香族系化合物由来の1例について測定された粉末X線回折の結果を示す。

第 8 図は、本発明の芳香族系化合物由来の 1 例について測定された蛍光スペクトルを示す。

第 9 図は、本発明の芳香族系化合物由来の他の例について測定された蛍光スペクトルを示す。

- 5 第 10 図は、本発明化合物の比較用化合物について測定された蛍光スペクトルを示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 既述の式 (I) で表わされる本発明の化合物の基本骨格を構成する縮合型芳香族炭化水素 (A) としては、実質的にディスク状 (円盤状) の分子構造を有する
- 10 既知の各種の化合物が適用できる。このような縮合型芳香族炭化水素の好ましい例は、トリフェニレン、アセン類 (アントラセン、ナфтаセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン)、フェナントレン、ペリレン、フルオレン、ピレン、コロネン、またはヘキサベンゾコロネンなどであるが、これらに限られるものではない。第 1 図にそれらの縮合型芳香族炭化水素の化学構造が示されている。(なお、
- 15 本願明細書および図面に示す化学構造式においては、慣用的な表現法に従い、炭素原子や水素原子を省略していることもある。)

- 式 (I) で示されるように本発明の芳香族化合物は、以上のような縮合型芳香族炭化水素の残基に、水素結合部位 (X) と鎖式官能基 (Y) から成る鎖状部が複数 ( $n = 2 \sim 10$ ) 結合されており、この点、トリフェニレンに単に長鎖のみ
- 20 が導入された従来より既知の  $\pi$  電子系ディスク状分子 (化合物) とは異なる特徴を有するものである。

- 水素結合部位の好ましい例としては、アミド結合、尿素結合、チオ尿素結合またはウレタン結合を含む原子団が挙げられるが、これらに限られるものではない。また、鎖式官能基としては、アルキル基が一般的であるが、フルオロアルキル基
- 25 やポリエチレングリコール基なども使用可能である。鎖式官能基は、一般に、炭素数が 3 から 18 であるような長さを有し、後述するように、この長さがディス

ク状分子の配向性に影響を与える。第2図に、水素結合部位および鎖式官能基として好ましい例の化学構造式が示されている。

如上の本発明の芳香族化合物は、特定の有機溶媒（一般に炭化水素系の非極性溶媒）をゲル化し、その有機溶媒中で分子集合体（分子会合体）を形成する。そ

5 して、この分子集合体（ゲル）の構造は、有機溶媒を蒸発除去した固体状態や、該有機溶媒からキャストフィルム化した状態でも保持される。

式（I）で表わされる本発明の芳香族系化合物が形成する分子集合体は、芳香環、すなわち $\pi$ 電子系が重なり合った分子配向をとることが、分光学的測定やX線回折測定などにより確認されている。特に、鎖式官能基が長い（炭素数10～18）場合には、形成される分子集合体において、すべての芳香環が重なり合った配向を呈することもできる。

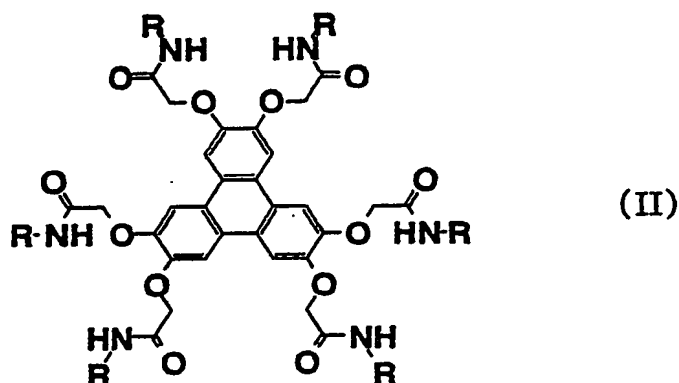
これは、本発明の芳香族系化合物においては、芳香環同志の会合力のみならず、水素結合の存在によって各分子間の配向（重なり合い）が強められ、特に、その鎖式官能基が長くなると、ファンデルワールス相互作用も加わることによって、  
15 すべての芳香環が重なり合った配向が安定に形成されるものと考えられる（後述の実施例4参照）。

本発明の芳香族系化合物は、既知の反応を工夫することによって合成することができる。例えば、水素結合部位としてアミド結合を有する本発明の芳香族系化合物を合成する場合には、第9図a)の代表例に示すように、ヒドロキシル基で  
20 置換された縮合型芳香族炭化水素を、臭素のようなハロゲン原子を末端に持つアミド化合物とウィリアムソン反応させればよい。水素結合部位として尿素結合あるいはチオ尿素結合を有する芳香族系化合物を合成する場合は、第9図b)の代表例に示すように、アミノ基を持つ縮合型芳香族炭化水素化合物とイソシアナート化合物あるいはチオイソシアナート化合物との縮合反応を行なえばよい。第4  
25 図には、第9図のa)またはb)のような反応によってそれぞれ合成される本発明の芳香族系化合物の例の化学構造式が示されている。また、第5図には、具体

例として、縮合型芳香族炭化水素がトリフェニレンである本発明の芳香族系化合物の合成スキームが示されている。

本発明の芳香族系化合物として好ましい例は、縮合型芳香族炭化水素がトリフェニレンであり、特に好ましいのは、式 (I) が下記の式 (II) で表わされるも

5 のである。



式 (II) 中、Rは炭素数 3～18 のアルキル基を表わすが、Rが炭素数 10～18 のアルキル基（例えば、ドデシル基）である場合には、4 個のすべての環が重なり合った配向をとることが示されている。

- 10 本発明の芳香族系化合物は、それぞれに応じて適当な有機溶媒を用い、その有機溶媒と芳香族系化合物からゲルを形成させた後、有機溶媒を蒸発除去し乾燥することにより、当該芳香族系化合物から成る分子集合体を粉末状固体として得ることができる。

以下に本発明の特徴をさらに具体的に示すために実施例を記すが、本発明はこ  
15 れらの実施例によって制限されるものではない。

#### 実施例 1：芳香族系化合物の合成

本発明に従う芳香族系化合物として、第 5 図に概示する反応スキーム [(i)および(ii)] に従い、既述の式 (II) において  $R = C_{12}H_{25}$  に相当する化合物 1 および  $R = C_4H_9$  に相当する化合物 2 を合成した。比較のために、従来から知られてい

## 6

るトリフェニレンに単に長鎖 ( $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ) のみが導入された化合物 3 [スキーム (iii)] も合成した。

1-ブromo酢酸ドデシルアミドの合成：

- 窒素気流下、滴下ロートを取りつけた 200ml ニロフラスコにドデシルアミン 5g (26.97mmol)、TEA 3.77ml (1.1eq.) および乾燥塩化メチレン 100ml を加えた。氷浴下、ブromo酢酸クロライド 2.23ml (1.0eq.) の乾燥塩化メチレン溶液 50ml を滴下した。滴下終了後、室温で一晩攪拌した後不要物を取り除き、蒸留水 (200ml  $\times$  2) で洗浄した。さらにフラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル：クロロホルム) で原点成分を取り除いた。これ以上精製を行わず次の反応に用いた。

化合物 1 の合成：

- 窒素気流下、100ml のニロフラスコに 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヒドロキシターフェニレン 300mg (0.92mmol) を乾燥 DMF 25ml に溶解した。すりつぶした炭酸カリウム 1.28g (6.0eq.) および 1-ブromo酢酸ドデシルアミド 1.86g (6.6eq.) を加え、60°Cで一晩攪拌した。200ml の蒸留水を加え、沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄した。クロロホルムを加え溶解した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル；クロロホルム：メタノール=10：1) で精製し、白色の粉末を得た (800mg/52%)。同定は MALDI-TOF-MS、元素分析および  $^1\text{H}$ -NMR (表 1) により行なった。
- MALDI-TOF-MS (CHCA) :  $m/z$  1700.05 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  の理論値 11715.605)。  
元素分析 :  $\text{C}_{102}\text{H}_{174}\text{N}_6\text{O}_{12}$  の計算値 : C、73.07 ; H、10.46 ; N、5.01%。実測値 : C、72.17 ; H、10.21 ; N、4.80%。



表 1

<sup>1</sup>H-NMR (RT, CDCl<sub>3</sub>, 600MHz, TMS standard)

| δ         | 分裂(J/Hz) | 積分比   | 理論比  | 帰属                                    |
|-----------|----------|-------|------|---------------------------------------|
| 0.87      | t        | 17.8  | 18H  | a(CH <sub>3</sub> )                   |
| 1.11-1.29 | m        | 120.5 | 108H | b(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )   |
| 1.54-1.58 | m        | -     | 12H  | c(NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) |
| 3.38      | q        | 18.0  | 12H  | d(NHCH <sub>2</sub> )                 |
| 4.75      | s        | 14.8  | 12H  | e                                     |
| 6.84      | s        | 5.4   | 6H   | f                                     |
| 7.79      | s        | 6.0   | 6H   | g                                     |

化合物 2 の合成 :

ドデシルアミンの代わりにブチルアミンを用いて、化合物 1 と同様の操作で合

5 成を行ない、生成物を同定した。

化合物 3 の合成 :

窒素気流下、100ml の二口フラスコに 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヒドロキシターフェニレン 50mg (0.15mmol) を乾燥 DMF 5ml に溶解した。すりつぶした炭酸カリウム 0.13g (6.0eq.) および 1-ドデシルブロミド 246.7mg (6.6eq.) を加え、

10 60°Cで一晩攪拌した。200ml の蒸留水を加え、沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄した。クロロホルムを加え溶解した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル; ヘキサン:クロロホルム=2:1) で精製し、白色の粉末を得た (70mg, 35%)。同定は MALDI-TOF-MS、元素分析および <sup>1</sup>H-NMR (表 2) により行なった。

15 MALDI-TOF-MS (CHCA) : m/z 1334.82 ([M+H]<sup>+</sup>の理論値 1334.50)。

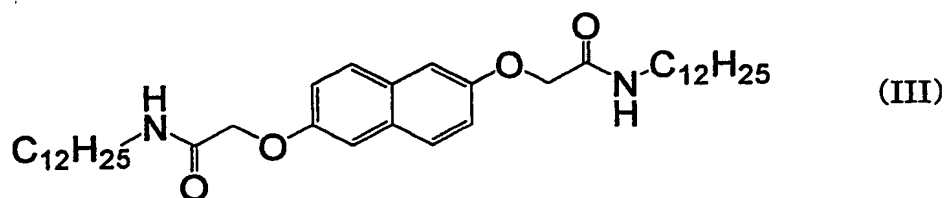
元素分析 : C<sub>102</sub>H<sub>174</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> · 0.75CHCl<sub>3</sub> の計算値 : C、76.56 ; H、11.10%。実測値 : C、76.45 ; H、11.52%。

表 2

| <sup>1</sup> H-NMR (RT, CDCl <sub>3</sub> , 250MHz, TMS standard) |          |       |      |                                      |
|---|----------|-------|------|--------------------------------------|
| δ   | 分裂(J/Hz) | 積分比   | 理論比  | 帰属                                   |
| 0.86  | t        | 20.0  | 18H  | a(CH <sub>3</sub> )                  |
| 1.20-1.55   | m        | 196.3 | 108H | b(CH <sub>2</sub> )                  |
| 1.97  | m        | 18.2  | 12H  | c(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) |
| 4.23  | m        | 13.9  | 12H  | d(OCH <sub>2</sub> )                 |
| 7.83  | s        | 6.0   | 6H   | e                                    |

化合物 4 の合成 :

本発明に従う芳香族系化合物の別の例として、下記の式 (III) で表される化合物 4 を合成した。



2, 7-ジヒドロキシナフタレン (160mg, 1.0mmol) の乾燥DMF溶液にすりつぶした炭酸カリウム (400mg, 2.0mmol) および 1-プロモ酢酸ドデシルアミド 620mg (2.2 当量) を加えて一晩 60°C で攪拌した。200ml の蒸留水を加え、沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄した。溶解する溶媒 (クロロホルム) を加え、溶解したのちに、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) および再結晶により精製し、白色の粉末を得た (425mg/70%)。同定は MALDI-TOF-MS、および <sup>1</sup>H-NMR により行った。

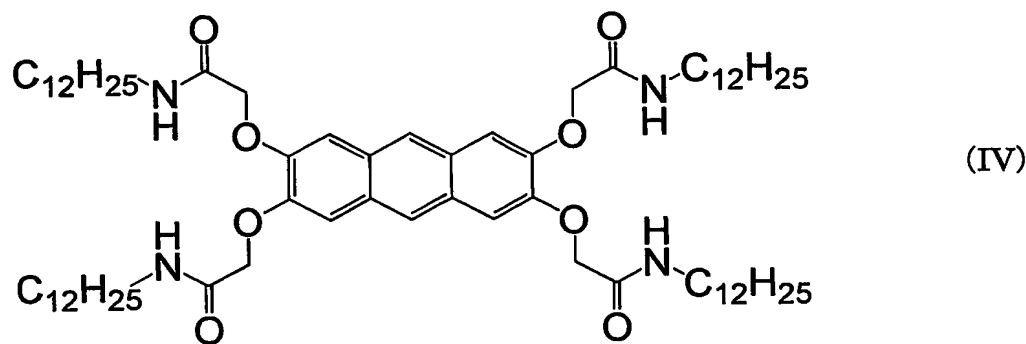
MALDI-TOF-MS(CHCA) : m/z 611.52 ([M+H]<sup>+</sup>の理論値 611.47)

<sup>1</sup>H-NMR (TMS 基準/ppm、CDCl<sub>3</sub>、室温) 0.87(t, 6H), 1.29-1.55(m, 40H),

3.20(q,4H), 4.93(s, 4H), 6.96(2H), 7.04(2H), 7.58(2H)。

### 化合物 5 の合成：

本発明に従う更に別の芳香族化合物として、下記の式 (IV) で表される化合物 5 を合成した。



2, 3, 6, 7-テトラヒドロキシアントラセン (242 mg, 1.0mmol) の乾燥DMF溶液にすりつぶした炭酸カリウム (800 mg, 4.0 mmol) および1-プロモ酢酸ドデシルアミド 1.3g (4.4 当量) を加えて一晩 60℃で攪拌した。200ml の蒸留水を加え、沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄した。溶解する溶媒 (クロロホルム) を加え、溶解したのちに、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル) および再結晶により精製し、白色の粉末を得た (425 mg/70%)。同定はMALDI-TOF-MS、および<sup>1</sup>H-NMRにより行った。

MALDI-TOF-MS(CHCA) : m/z 1144.12 ([M+H]<sup>+</sup>の理論値 1143.89)

<sup>1</sup>H-NMR (TMS 基準/ppm、CDCl<sub>3</sub>、室温) 0.92 (t, 12H), 1.26-1.57(m, 80H), 3.24(q,8H), 4.88(s, 8H), 7.20(4H), 8.08(2H)。

### 実施例 2：ゲル形成とその吸収スペクトル

この実施例は、実施例 1 で合成したような本発明の芳香族系化合物が特定の有機溶媒中でπ-π相互作用による分子集合体 (有機ゲル) を形成することを示すものである。

### 20 ゲル化試験

マイクロチューブ (内径 5mm) に化合物 1, 2 の濃度が 10mM となるように各

溶媒を 100 $\mu$ l を加え、超音波照射およびドライヤーにて加熱溶解した。室温で 30 分間放置後、試料を逆さに傾けても試料が流れなかったものを目視によりゲルと判定した。ゲル化しなかったものについてはさらに温度を冷やし静置した後判定した。

- 5 表 3 に化合物 1, 2 のゲル化能を示す。表 1 に示されるように、化合物 1 は特に炭化水素系の非極性溶媒とゲルを形成することができる。化合物 3 は高い溶解性を示し、ゲル化挙動は観測されなかった。

表 3

| 溶媒        | 1 | 2   |
|-----------|---|-----|
| エタノール     | I | I   |
| ヘキサノール    | P | I   |
| 酢酸エチル     | I | I   |
| ヘキサン      | G | I   |
| オクタン      | G | I   |
| シクロヘキサン   | G | p G |
| p-キシレン    | G | P   |
| ベンゼン      | S | P   |
| トルエン      | S | P   |
| クロロホルム    | S | S   |
| 四塩化炭素     | S | S   |
| テトラヒドロフラン | S | P   |
| ジフェニルエーテル | S | S   |

10

I = 不溶 (insoluble)      S = 可溶 (soluble)  
 P = 沈殿 (precipitate)    G = ゲル化 (gel)  
 p G = 部分的にゲル化 (partial gel)

## 15 吸収スペクトル測定

化合物 1 および 2 のシクロヘキサングル、ならびにそれらの化合物がゲル化能を有さず溶解しているクロロホルム溶液について吸収スペクトルを測定した。ゲ

ルについては、所定濃度のゲルを調整した後、石英板に滴下し、もう一枚の石英板で挟んだものを試料とした。また、クロロホルム溶液 ( $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ ) は LB プロットにより単分散していることを確認した。

- 第 6 図に、得られた吸収スペクトルを示す。化合物 1 および 2 はシクロヘキサン中で、トリフェニレン部位が基底状態で相互作用できるほど近接していることが示唆される。また、スペクトルの形状は多少異なるものの、変化の傾向は類似している。したがって、会合形態はほぼ類似したものであると推測される。すなわち、トリフェニレン部位はスタッキングしている（重なり合うように配向している）ことが示唆される。一重項励起状態 ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) への遷移エネルギーに相当する 340nm 付近の吸収は、いずれも長波長側にシフトしている。

吸収スペクトルの温度変化を測定したところ、ゲルがゾルに転移する昇温に伴いスペクトルのブロードニングの解消が確認され、ゲル状態における  $\pi - \pi$  相互作用の存在が示された。

### 実施例 3 : XRD 等による構造評価

- この実施例は、実施例 2 で形成された化合物 1 によるゲル等について、XRD (X線回折) や IR (赤外線吸収スペクトル) による構造評価を行なった結果を示すものである。

### XRD 測定

- 化合物 1 のシクロヘキサングルから、室温でエバポレータにより溶媒を取り除いた固体について XRD 測定を行なった。粉末は 0.7mm 径のキャピラリーに詰めた。化合物 2 はシクロヘキサンのパーシャルゲル状態から、室温でエバポレータにより溶媒を取り除き、得られた粉末を 0.7mm 径のキャピラリーに詰めた。

- 化合物 1 によるシクロヘキサングル由来の粉末の XRD 測定結果を第 7 図に示す。広角側の  $2\theta = 20 \sim 30^\circ$  の領域の二つのピーク、 $d = 4.35 \text{ \AA}$ 、 $d = 3.56 \text{ \AA}$  が認められる。これらは、それぞれ長鎖ドデシル基の融解と、トリフェニレン分子間距離 (ディスク間距離) に相当している。その値はトリフェニレンを基体とし

た液晶とほぼ同等の値である。また、2次元性を示す低角側にも二つのピークが確認される。これらのことから、本発明の化合物1は、トリフェニレンを基体とする液晶と同様に、各分子がカラム状に重なり合った分子集合体を形成するものと理解される。但し、ディスコティック液晶の二次元規則性を判断する $2\theta = 5^\circ$

5 付近のピークが確認されないことから規則的な二次元のパッキング（ヘキサゴナルなど）ではないと考えられる。

化合物2とシクロヘキサンから形成されるゲル由来の粉末のXRD測定についても、化合物1の場合と類似した結果が得られた。すなわち、トリフェニレン分子間距離に相当するピーク（ $d = 3.58 \text{ \AA}$ ）が認められ、この値は第7図の化合物

10 1のピークとほぼ同じ値であった。但し、化合物2は短いアルキル鎖しか有していないためアルキル鎖の融解によるピークは観測されなかった。

#### IR測定

化合物1および2をそれぞれ5mMとなるように、クロロホルムまたはシクロヘキサンを加えたサンプルを調整し、このサンプルから基板（石英版）にキャストし、風乾した後、IR測定を行った。

15

この結果、アミドI吸収帯（ $\text{C}=\text{O}$ 伸縮）は水素結合により $1655\text{cm}^{-1}$ に観測された。アミドII吸収帯（ $\text{NH}$ 変角）は、 $1622\text{cm}^{-1}$ 付近に肩となって現われている。また、 $\text{NH}$ 伸縮も $3275\text{cm}^{-1}$ および $3095\text{cm}^{-1}$ 付近に観測された。以上から、化合物およびキャストした溶媒に関わらず、水素結合が形成されていることが示された。

20

#### 実施例4：蛍光スペクトル測定による構造評価

この実施例は、実施例2で得られるような本発明の芳香族系化合物由来のゲルについて更に詳細な構造評価を行なった例であり、特に、化合物1由来のゲル（分子集合体）においては、4個のすべての芳香環が重なり合った配向を呈示すること

25 を示すものである。

化合物1，2，3の溶液中とゲル中での蛍光スペクトル測定：

化合物 1 または化合物 2 とシクロヘキサンからゲルを形成させた（以下、単にシクロヘキサングルという）。シクロヘキサン中の化合物 1 または化合物 2 の濃度は 5mM とした。また、化合物 1, 2 または 3 の  $5 \times 10^{-5}$ M クロロホルム溶液を調製した。それぞれについて蛍光スペクトルを測定した。励起波長  $\lambda_{ex}$  は 340nm

5 である。

化合物 1 についての結果を第 8 図に示す。図に示すように、化合物 1 のクロロホルム溶液中での蛍光は、これまでに報告されている長鎖をエーテル結合で修飾したトリフェニレンと同様のスペクトルであった。しかし、シクロヘキサングル中では長波長シフトした蛍光とともに 525nm を中心にブロードな蛍光を示した。

10 このスペクトルの形状は励起波長を 340nm を中心に変化させてもほとんど変わらなかった。シクロヘキサングル中の励起スペクトルを測定したところ、一重項励起状態 ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) への遷移エネルギーに相当する波長 (340nm 付近) に吸収が確認された。この事実、および、これまでに報告された (J.B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* 38, 903 (1975))  $-170^\circ\text{C}$  に冷却されたトリフェニレンフィルムのエキサイ

15 マー発光における波長 520nm を考慮すると、525nm の蛍光はエキサイマー発光に帰属できる。また、蛍光の長波長シフトは基底状態エネルギー準位への集合状態の影響に由来するものと考えられる。

同様の測定を化合物 2 に関して行なった。シクロヘキサングルの蛍光スペクトルにおいて化合物 2 では、化合物 1 のような 525nm 付近のブロードな蛍光は確認されず、長波長シフトした蛍光のみが観測された。このスペクトルの形状は励

20 起波長を 340nm を中心に変化させてもほとんど変わらなかった（第 9 図参照）。

化合物 3 はシクロヘキサンおよびクロロホルムに溶解し、第 10 図のようなスペクトルを示した。525nm 付近の蛍光は認められず、長波長シフトした蛍光も見られなかった。

25 固体状態での蛍光スペクトル測定：

化合物 1 および 2 はともに熱シクロヘキサンに溶解するので、シクロヘキサン

にそれぞれ溶解し、室温でエバポレータにより溶媒を取り除くことによって固体状態にし、蛍光スペクトル測定を行なった。その結果、第 8 図および第 9 図に示されるようなゲル状態での違いを反映したスペクトルの違いが固体状態でも確認された。したがって、ゲル状態での集合形態を保持した固体が形成されているこ

5 とが確認された。

以上のように、化合物 1 のゲル状態に由来する集合形態のみが強いエキサイマー発光を示す。エキサイマーとは、励起状態にある化学種が基底状態にある同じ化学種と形成する励起二量体であり、このエキサイマーが形成されると、一般に励起単量体からの発光とともにエキサイマーからの発光がその長波長側に観測さ  
10 れる。化合物 1 由来のゲルは、この系に該当することが上述の結果から裏づけられる。

エキサイマーの形成には Pz 軌道の重なりが重要であり、例えば、フェナントレンのシクロファンにおいて芳香環が完全に重なり合ったときのみエキサイマー発光が観測されることが知られている。本発明の化合物 1 がシクロヘキサンのよ  
15 うな溶媒中で形成した分子集合体（ゲル）は、基底状態において、エキサイマー発光に有利な芳香環が完全に重なり合った配向をとり、励起後速やかにエキサイマーを形成するものと理解される。

そして、このような配向制御が行なわれる一因は、化合物 1 のような本発明化合物においては、アミド基（アミド結合）のような水素結合性部位が導入されて  
20 いることによるものと考えられる。すなわち、本発明の芳香族系化合物においては、芳香環同志の会合力のみならず、水素結合の存在によって各分子間の配向（重なり合い）が強められる。さらに、アルキル基のような鎖式官能基も影響している。すなわち、化合物 2 のようにアルキル鎖長の短い場合には従来から知られた液晶性トリフェニレンと同様の配向、すなわち、芳香環が完全ではなく幾分ずれ  
25 て重なり合った配向をした集合体を形成しているが、化合物 1 のようにアルキル鎖が長くなり、ファンデルワールス相互作用が加わることによって、芳香環が完



全に重なり合った配向が安定になるものと考えられる。

#### 実施例 5 : 電荷移動度測定

この実施例は、本発明の芳香族系化合物が優れた電荷輸送特性を有することを示すものである。

#### 5 化合物の調製 :

実施例 2 と同様に化合物 1 とシクロヘキサンから加熱溶解を経てゲルを形成させた。シクロヘキサン中の化合物の濃度は 5mM とした。得られたシクロヘキサゲルから室温でロータリーエバポレーターにより溶媒を取り除いて得られた化合物の粉末を用いた。

#### 10 電荷移動度の測定条件設定 :

電荷移動度の測定にあたり化合物 1 の配向制御の主な要因である水素結合の存在しうる温度範囲を温度可変型 IR 分光測定装置を用いて検討した。アミド基の伸縮振動は室温から 250℃までの間、3272-3292  $\text{cm}^{-1}$ に見られ強く分子間で水素結合していることが認められた。260℃を超えると 3389 および 3343 $\text{cm}^{-1}$ にシフ

15 トした。すなわち水素結合力が弱まり芳香族化合物の  $\pi-\pi$ スタッキングのみによる配向状態であった。示差走査型熱量測定 (DSC) に用いて確認したところ 100 から 260℃までの間、安定に化合物 1 は配向制御された構造をとることが示された。以上のことから測定条件を 160℃とした。なお、偏光顕微鏡観察においても 100 から 260℃まで同一のテクスチャを示し安定に配向制御されていること  
20 が確認された。

#### 測定方法および結果 :

測定は既知の論文の方法に従って行った (N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. J. Donovan and T. Kreouzis, *Phys. Rev. B*, 1995, 52, 13274.)。

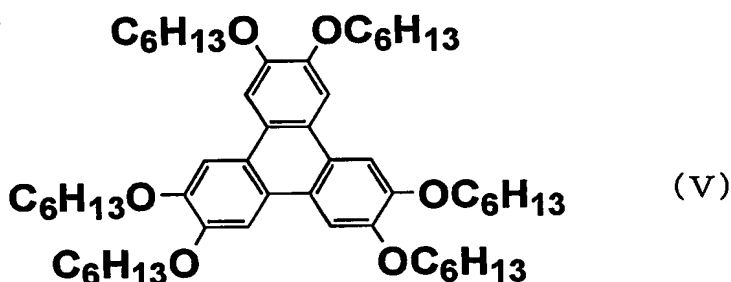
すなわち、一定の厚み (16 $\mu\text{m}$ ) に離された 2 枚の電極の間に、上記のように調  
25 製した芳香族化合物 1 を充填し、光導電性を Time-of-Flight 型の測定装置を用いて行った。その結果は、時間-光電流の log-log プロットの変曲点から Transient

Time ( $t_T$ )として得られ、電荷（ホール）移動度 ( $\mu$ ) は、以下の式から計算できる。ここで  $d$  はサンプルの厚み、 $E$  は印加電位である。

$$\mu = d / E \cdot t_T$$

化合物 1 を用いた場合、電荷移動度  $\mu = 2.1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  という値が得られ

- 5 た。これに対して、本発明の化合物 1 に類似するが水素結合部位を含まない下記の式 (V) で表されるアルコキシトリフェニレンの電荷移動度は、 $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  と報告されており（上記の N. Boden らによる論文）、この値は、アルコキシトリフェニレン系化合物について最も高い値として知られていた。化合物 1 は、このようなトリフェニレン系化合物よりも極めて高い電荷移動度を発現
- 10 しており、水素結合部位を有する本発明の芳香族系化合物が電荷輸送材料として有用であることを示している。



2

## 15 産業上の利用可能性

以上の説明から理解されるように、本発明は、電荷輸送材料等の機能性材料として有用な新規な芳香族系化合物を提供するものである。

## 請求の範囲

1. 下記的一般式 (I) で表わされることを特徴とする芳香族系化合物。



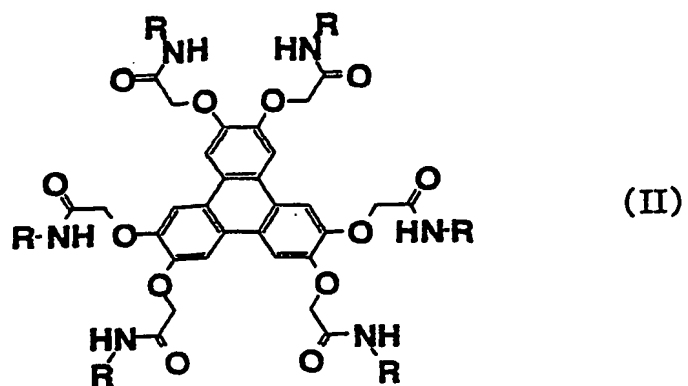
- 5 [式 (I) 中、Aは縮合型芳香族炭化水素の残基を表わし、Xは水素結合性部位を表わし、Yは炭素数 3～18 の鎖式官能基を表わし、nは 2～10 の整数を表わす。]

2. 前記縮合型芳香族炭化水素が、トリフェニレン、アセン類、フェナントレン、ペリレン、フルオレン、ピレン、コロネン、またはヘキサベンゾコロネンで  
10 あり、前記水素結合性部位が、アミド結合、尿素結合、チオ尿素結合、またはウレタン結合を含む原子団であり、前記鎖式官能基が、アルキル基、フルオロアルキル基、またはポリエチレングリコール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の芳香族系化合物。

3. 前記鎖式官能基の炭素数が 10～18 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の芳香族系化合物。  
15

4. 前記縮合型芳香族炭化水素がトリフェニレンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の芳香族系化合物。

5. 前記式 (I) が下記の式 (II) で表わされることを特徴とする請求項 4 に記載の芳香族系化合物。

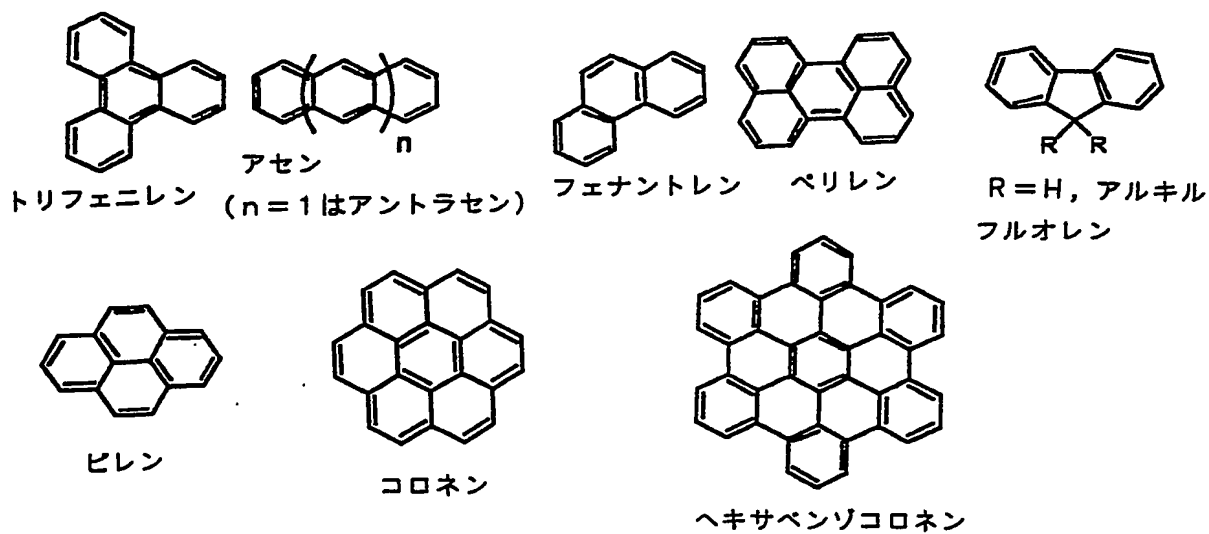


[式 (II) 中、Rは炭素数3～18のアルキル基を表わす。]

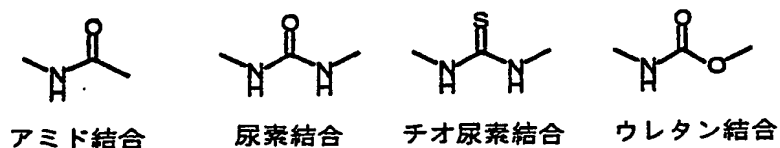
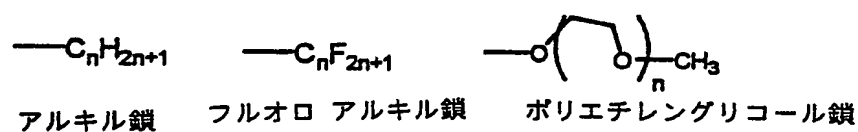
6. 前記Rが炭素数10～18のアルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の芳香族系化合物。

1/5

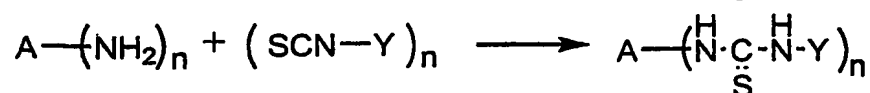
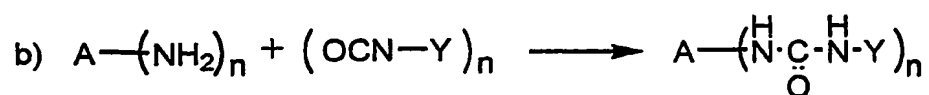
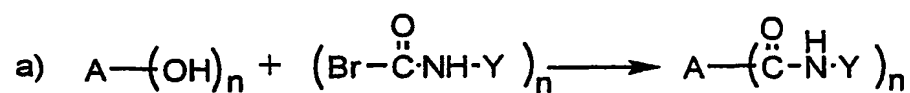
第1図



第2図

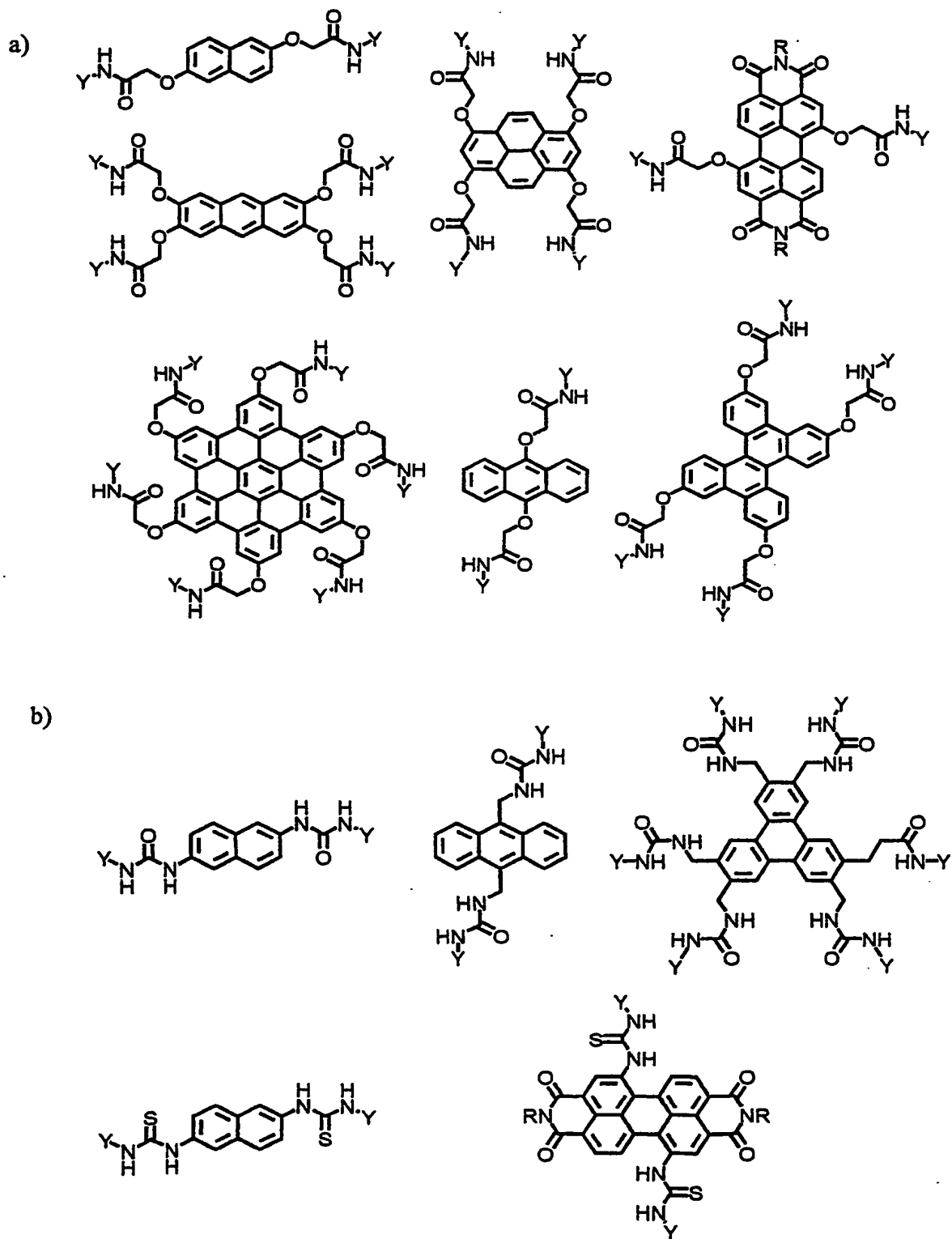
水素結合性部位鎖式官能基

第3図



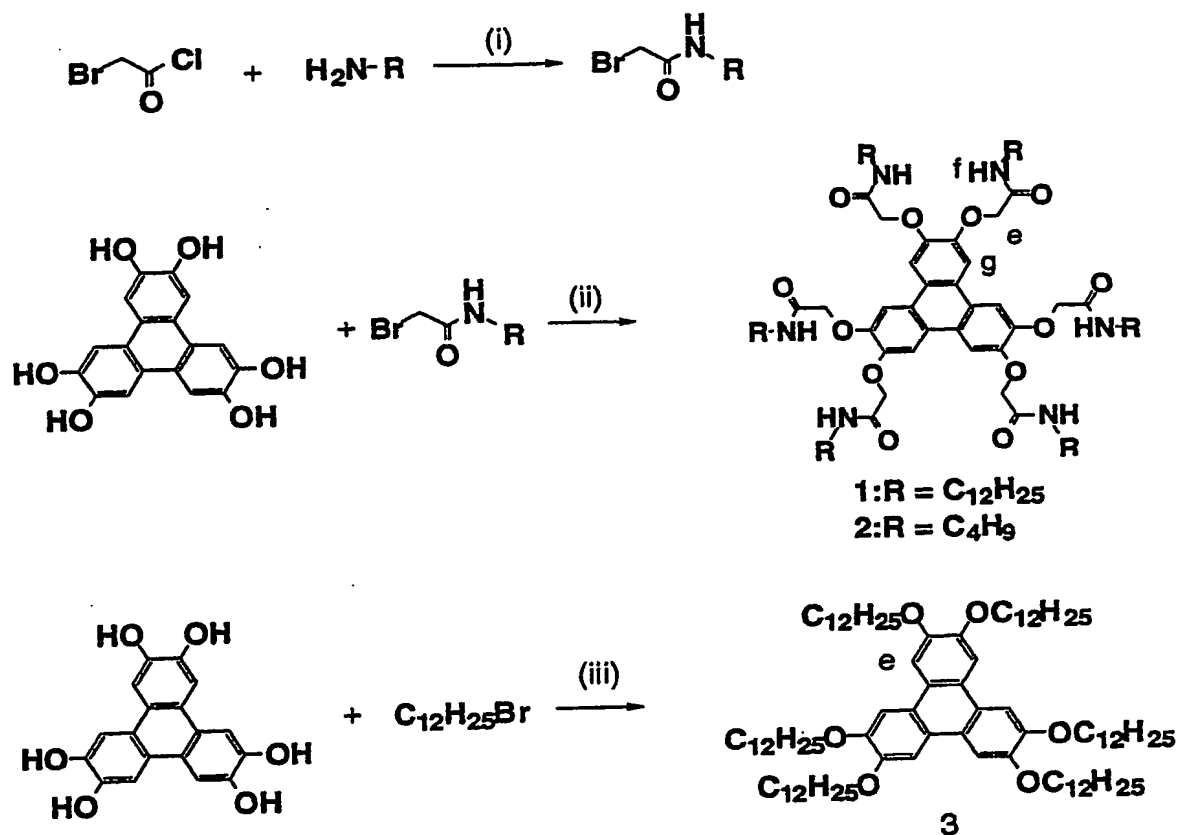
2/5

第 4 図

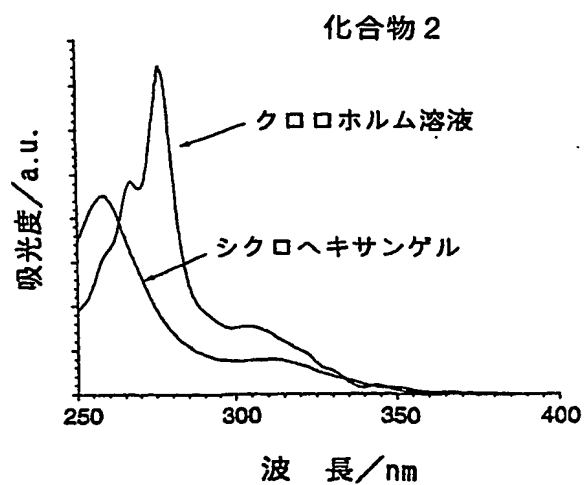
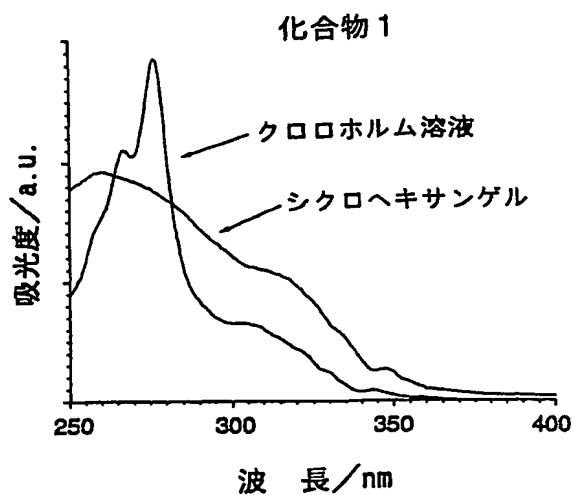


3/5

第 5 図

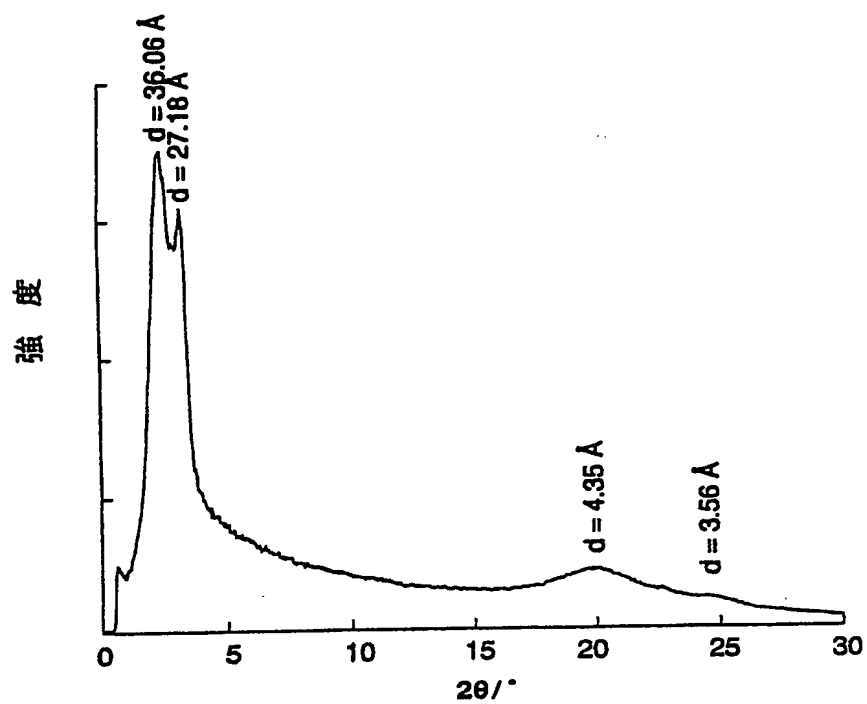


第 6 図

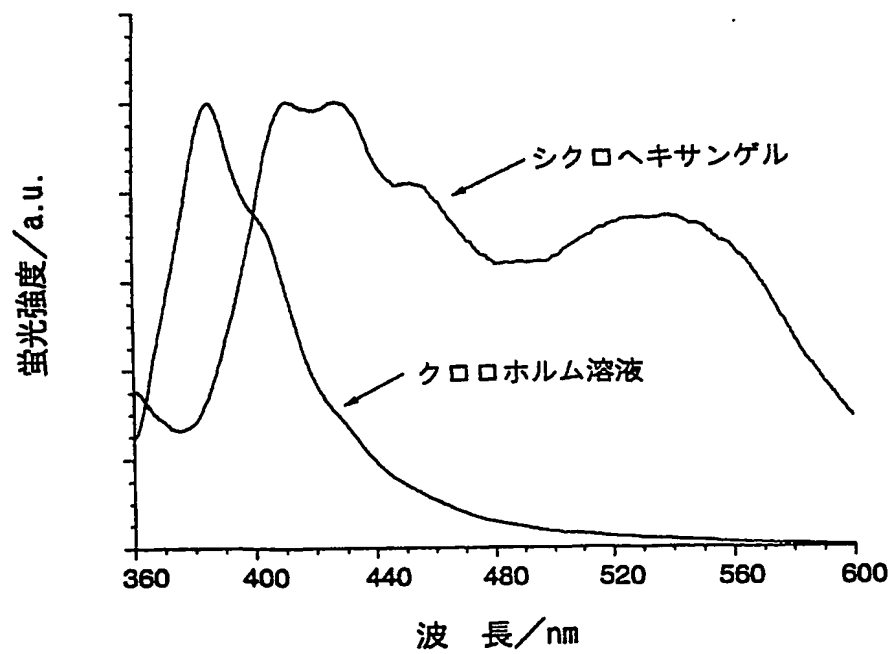


4/5

第7図



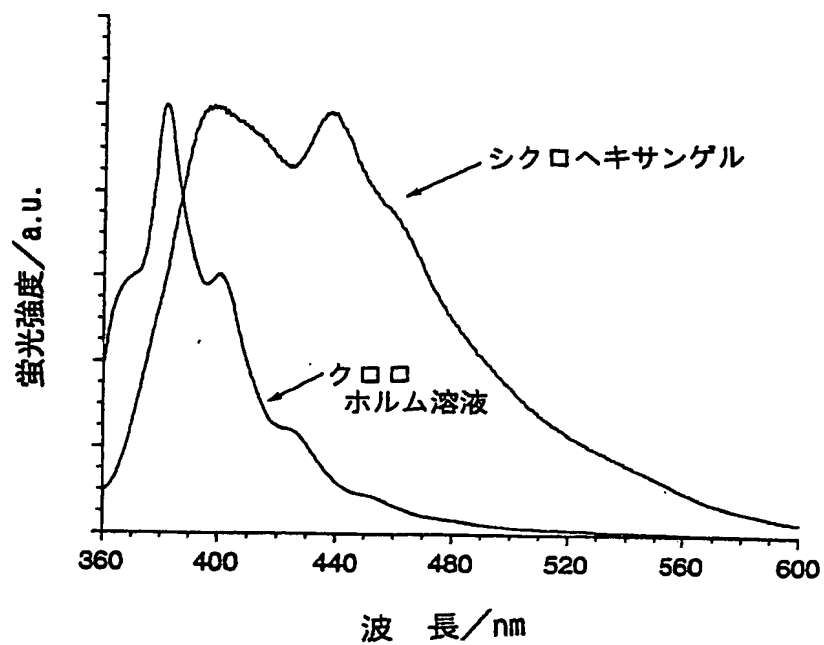
第8図



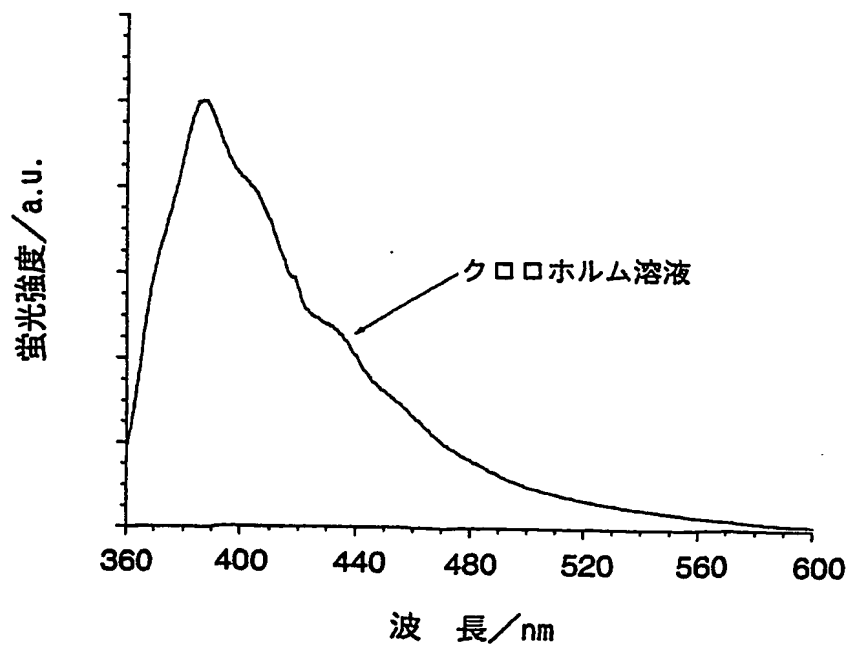


5/5

第 9 図



第 10 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C235/20, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C235/20, C09K11/06.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | US 6017644 A (Cannon Kabushiki Kaisha),<br>25 January, 2000 (25.01.00),<br>& JP 11-92442 A  | 1-6                   |
| A         | FRISH, Limor et al., A pulsed gradient spin echo<br>NMR study of guest encapsulation by hydrogen-<br>bonded tetraurea calix[4] arene dimers, Journal<br>of the Chemical Society, Perkin Transactions 2:<br>Physical Organic Chemistry, No.4, 1999, pages 669<br>to 671 (particularly, page 670, compound 2) | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 March, 2004 (01.03.04)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15826

## <Concerning the subject of search>

Although X in the general formula (I) set forth in claim 1 is defined as "a hydrogen bonding moiety", the scope which the definition means cannot be clearly determined even in the light of the description and common general technical knowledge to a person skilled in the art.

Therefore, search on claims 1-4 involving the above definition has been carried out only about the cases wherein X is one of the following chemical structures (1) to (6), that is, the cases which are considered to be disclosed in a sufficiently clear and complete manner within the meaning of PCT Article 5. Incidentally, complete search has been carried out about claims 5 and 6.

- (1) -O-Ak-C(O)N-
- (2) -O-Ak-OC(O)N-
- (3) -Ak-C(O)N-
- (4) -Ak-OC(O)N-
- (5) -NC(O)N-
- (6) -NC(S)N-

(In any case, the left end of the chemical structure is attached to A, and Ak represents a hydrocarbon group.)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C235/20, C09K11/06

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C235/20, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN)、CAOLD (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | US 6 0 1 7 6 4 4 A (Canon Kabushiki Kaisha)<br>2 0 0 0. 0 1. 2 5 & J P 1 1 - 9 2 4 4 2 A   | 1 - 6            |
| A               | FRISH, Limor et al., A pulsed gradient spin echo NMR study of guest encapsulation by hydrogen-bonded tetraurea calix[4]arene dimers,<br>Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, No.4, 1999, p.669-p.671<br>(特に、p.670 化合物2) | 1 - 6            |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
01.03.2004

国際調査報告の発送日  
16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
藤森 知郎

4H 9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

## 〈調査の対象について〉

請求の範囲1に記載された一般式(I)中の基Xは「水素結合性部位」と記載されているが、明細書および当該技術分野の専門家が有する技術常識を参酌しても、上記記載の意味する範囲を明確に確定することができない。

したがって、上記記載を含む請求の範囲1～4については、PCT第5条の意味において明確かつ十分に開示されていると認められる部分を包含する、基Xが下記の化学構造(1)～(6)の場合についてのみ調査対象とした。なお、請求の範囲5および6については完全な調査を行った。

- (1)  $-\text{O}-\text{A}_k-\text{C}(\text{O})\text{N}-$
- (2)  $-\text{O}-\text{A}_k-\text{OC}(\text{O})\text{N}-$
- (3)  $-\text{A}_k-\text{C}(\text{O})\text{N}-$
- (4)  $-\text{A}_k-\text{OC}(\text{O})\text{N}-$
- (5)  $-\text{NC}(\text{O})\text{N}-$
- (6)  $-\text{NC}(\text{S})\text{N}-$

(いずれの場合も化学構造の左側で基Aに結合する。式中A<sub>k</sub>は炭化水素基を表す。)